

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003344279
PUBLICATION DATE : 03-12-03

APPLICATION DATE : 29-05-02
APPLICATION NUMBER : 2002155785

APPLICANT : SHISEIDO CO LTD;

INVENTOR : OZAKI KOYO;

INT.CL. : G01N 21/35 G01N 21/27 G01N 33/50

TITLE : METHOD FOR MEASURING HAIR MOISTURE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for measuring hair moisture for easily and accurately performing nondestructive measurement without being influenced by an external fluctuation factor.

SOLUTION: A plurality of spectral data is obtained by irradiating a plurality of standard hair samples of which moisture is known and measured by a gravimetric method with near-infrared light so as to prepare a standard curve of moisture of the standard hair samples. At this time, the plurality of spectral data is subjected to differentiation with a predetermined order and MSC as pre-processing before obtaining corrected spectral data. The corrected spectral data and the moisture data obtained by the gravimetric method are subjected to statistical processing utilizing a partial least square regression method so as to prepare the standard curve. Subsequently, spectral data of subject hair is obtained by directly irradiating the subject hair with near-infrared light, and moisture of the subject hair is measured using the standard curve.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分量既知の複数の毛髪試料に対して近赤外線を照射して複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータを求めて、毛髪の水分量の検量線を作成する検量線作成工程と、被験者の毛髪に対して近赤外線を直接照射して拡散反射または透過反射スペクトルデータを求めて、該検量線を用いて毛髪の水分量を測定する水分量測定工程とを有することを特徴とする毛髪水分の測定方法。

【請求項2】 前記検量線作成工程において、偏最小自乗回帰解析法を用いて前記検量線を作成することを特徴とする請求項1記載の毛髪水分の測定方法。

【請求項3】 前記検量線作成工程において、前記複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータに所定の次数の微分を施す前処理、および該複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータにMSCを施す前処理のうちの少なくとも1つの前処理を施す段階を含むことを特徴とする請求項1記載の毛髪水分の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪水分の測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】毛髪は、皮膚表面に出ている部分の毛幹(hair shaft)と、皮膚内部に入り込んでいる部分の毛根(hair root)とに分けられる。毛髪は、皮膚の角質層の主成分と同じケラチンより構成されている。ケラチンは、生化学的定義では、表皮細胞中に蓄積するタンパク質である。

【0003】毛髪の水分は、タンパク質に対する結合水の形態で存在する。毛髪は水を吸収する性質があり、毛髪の水分量は外界の環境要因によって異なる。通常の環境下では毛髪の水分量は10～15%程度である。

【0004】毛髪を手で触ったときに、毛髪化粧料の使用者に好まれる感触は、しっとりしている、柔らかい、なめらかといった感触である。特に毛髪中の水分量が寄与しているしっとりさは、毛髪化粧料の使用者によって強く求められており、毛髪化粧料を選択するうえでも重要である。

【0005】従来、毛髪中の水分量を定量分析する方法としては、(1)毛髪の束を作成し、一定環境下での重量を測定した後、高温(100°C以上)で乾燥させた毛髪の重量を測定し、乾燥毛髪に対する水重量の割合を算出する重量法(質量法)や、(2)水分子とヨウ素化合物との反応を利用し、生成したヨウ素分子(I₂)を電気分解して、流れた電流量から水のモル数を算出して水分量を測定するカール・フィッシャー法や、(3)毛髪の2ヶ所間の電導度を測定する電気電導度測定法や、(4)ATR結晶プローブを押し付けることにより、中赤外スペクトルを測定し、アミドバンドに対するOHに

よるバンドの強度比で水分量を推定するATR-赤外(中赤外)分光法などが用いられてきた。

【0006】ところで、0.8μm～2.5μmの波長域の近赤外線は、1)エネルギーの低い電磁波を用いるので試料を損傷する事がない、2)固体、粉体、繊維、液体、気体など様々な状態の試料に適用することができる、3)赤外にくらべ近赤外では水の吸収強度が弱くなるので、水溶液での分析ができるなどの利点を有している。このため、近年、農業分野をはじめ様々な分野で近赤外線が利用されはじめている。生体計測分野においても、非侵襲、無公害の分析手法として注目されており、実用化に向けた検討が進められている(I F S C C 横浜大会要旨 1132～1146 (1992)、J. Cosmet. Sci. 51(3), 183-192 (2000)、Applied Spectrosc. 46(5), 875-878 (1992)など)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)～(4)の従来の水分量測定法は、測定前に毛髪試料を切断採取する必要があり、いわゆる非破壊測定ではなかったり、非破壊測定であっても、電気電導度測定のように、水分量の相対比較であって絶対値が測定できなかったり、あるいはまた、毛髪の表面付近など局所的な測定に用いられるものであって毛髪全体の平均水分量を測定することができなかったりする等の種々の不具合がある。

【0008】また、近年ヘアカラー・ブリーチといった、自分の毛髪の色を変える毛髪化粧料使用者が多数を占め、これらの人の毛髪は、ヘアカラー・ブリーチなどに伴う種々のダメージを受けている。このため、上記じた近赤外線の吸光度を利用して毛髪の水分量の定量分析を行おうとすると、毛髪に生来含まれるメラニン色素や、ヘアカラーの色素が可視光領域にエネルギーの吸収を有するために、色が異なる毛髪は、可視光領域に隣接する近赤外線のベースラインが変化し、そのため、ベースラインの補正などを考慮する必要性がある。また、近赤外線の透過あるいは反射した光のスペクトルを用いて毛髪の水分量を測定しようとすると、上記の吸光度測定のときと同様にベースラインが変化する問題があるとともに、近赤外線の吸収シグナルが高調波を扱うために赤外に比較して非常に微弱である上、バンドの帰属が明確でないという欠点を有しており、必要な測定精度を得る観点からは実用化に至っていない。

【0009】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、測定前に毛髪を切断採取する必要のない、いわゆる非破壊測定を行うことができ、また、水分量の相対比較でなく絶対値水分量を測定することができ、また、毛髪の表面付近などの局所的な測定ではなく毛髪全体の平均水分量を測定することができ、さらにまた、これらの測定を簡易な方法で行うことができる毛髪水分の測定方法を提供することを目的とする。

【0010】また、本発明は、毛髪のダメージ等の外的変動要因に影響を受けることなく、高い精度で測定することができる毛髪水分の測定方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る毛髪水分の測定方法は、水分量既知の複数の毛髪試料に対して近赤外線を照射して複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータを求めて、毛髪の水分量の検量線を作成する検量線作成工程と、被験者の毛髪に対して近赤外線を直接照射して拡散反射または透過反射スペクトルデータを求めて、該検量線を用いて毛髪の水分量を測定する水分量測定工程とを有することを特徴とする。

【0012】ここで、水分量既知とは、水分量を測定するための確立された手法を用いて予め水分量が測定されているこという。このような測定手法としては、例えば、前記した従来の皮膚の水分測定に用いる方法等を挙げることができる。検量線を作成するためにはこれらの手法のうちから適宜選択して用いることができる。また、近赤外線は、0.8～2.5μmの波長範囲のうち、1.45μm及び／又は1.93μmの波長を含む波長範囲のものを適宜選択して用いることができる。

【0013】本発明の上記の構成により、中赤外線に比べて波長の短い近赤外線の拡散反射または透過反射スペクトルを利用して毛髪水分を測定することで、測定前に毛髪を切断採取する必要のない、いわゆる非破壊測定を行うことができ、また、水分量の相対比較ではなく絶対値水分量を測定することができ、また、近赤外線は物質透過性が高いという性質を持っているため、毛髪の表面付近など局所的な測定ではなく毛髪全体の平均水分量を測定することができ、さらにまた、これらの測定を簡易な方法で行うことができる。

【0014】この場合、前記検量線作成工程において、偏最小自乗回帰解析法（部分最小自乗法：partial least squares regression）を用いて前記検量線を作成し、あるいはまた、前記複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータに所定の次数の微分を施す前処理、および該複数の拡散反射または透過反射スペクトルデータにMSC (multiplicative scatter correction: 乗法性散乱補正、多重散乱補正) を施す前処理のうちの少なくとも1つの前処理を施す段階を含むと、これらのいわゆるケモメトリックス手法を用いることで、毛髪のダメージ等の外的変動要因に影響を受けることなく、高い精度で毛髪の水分量を測定することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係る毛髪水分の測定方法の好適な実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、図を参照して、以下に説明する。

【0016】本実施の形態例に係る毛髪水分の測定方法は、市販の例ええばスペクトロンテック社製等の携帯用近

赤外線分光分析装置や、プラン・ルーベ社製の近赤外線分光分析装置を用いて、概略以下の手順で行うことができる。

【0017】近赤外線分光分析装置は、光源としてタンゲステンハロゲンランプを用い、発光した近赤外線を光ファイバを通じて被験者の毛髪に当てる。このとき、表面材質がアルミナ、金等の、平らな反射板の上に被験者の毛髪の一部が乗るようにして、毛髪の乗った反射板の上から光ファイバの先端のプローブを反射板に垂直になるように毛髪に触れさせる。

【0018】毛髪を透過した光は、反射板によって反射され、再び毛髪を透過して透過反射光として、また、毛髪から拡散反射された光は、拡散反射光として、照射用のプローブに併せて設けた受光用の光ファイバを通じて、例えればPbSやフォトダイオードを用いたディテクタに入射される。ディテクタは、例えればPbSの場合、1.1～2.5μmの範囲の反射スペクトルを0.5nmの分解能で検出することができる。

【0019】ディテクタから、透過反射または拡散反射スペクトル強度（一般に、両者を一律に拡散反射スペクトル強度という。以下、透過反射スペクトル強度についても、拡散反射スペクトル強度と表記する。）に応じた電気信号が生成され、電気信号は増幅処理されてマイクロコンピュータに出力される。マイクロコンピュータでは、後述する所定の前処理が行われ、メモリに貯蔵した、後述する検量線を用いて、毛髪の水分量が検出される。

【0020】上記の近赤外線分光分析装置を用いた本実施の形態例に係る毛髪水分の測定方法について説明する。ここでは、近赤外線の透過反射光および拡散反射光のうち、前者の透過反射光を使用し、測定される透過反射光のスペクトル（以下、拡散反射スペクトルと表記する。）を用いる場合について説明する。

【0021】毛髪水分の測定方法は、水分量既知の複数の毛髪試料に対して近赤外線を照射して複数の拡散反射スペクトルデータを求めて、毛髪の水分量の検量線を作成する工程（検量線作成工程）と、被験者の毛髪に対して近赤外線を直接照射して拡散反射スペクトルデータを求めて、作成した検量線を用いて毛髪の水分量を測定する工程（水分量測定工程）とからなる。

【0022】まず、検量線作成工程について説明する。

【0023】異なる湿度環境下に平衡状態にある、種々のブリーチ回数の毛髪を標準試料毛髪（毛髪試料）としてサンプル数N=90準備する。具体的には、ヘアカラーやパーマネント・ウェーブの履歴のない日本人女性の毛髪を、過酸化水素を3%含み、アンモニア水でpH9.5に調整したブリーチ液で、0回～6回までブリーチ処理し、適度に洗浄したものを標準試料毛髪とした。そして、これらの標準試料毛髪を用いて、既存の水分測定方法により水分量を測定するとともに、これとあわせ

て、近赤外線分光分析装置を用いて拡散反射スペクトルデータ（相対拡散反射スペクトルデータ）を得る。

【0024】既存の水分測定方法としては、例えば、これまで多用されてきた重量法を用いる。約0.1gの毛髪の束を作製し、恒温恒湿槽の中で毛髪の束の重量を測定することにより、標準試料毛髪について水分量を測定する。

【0025】一方、上記重量法の測定に供したのと同じ標準試料毛髪について、近赤外線分光分析装置を用いて、1.1~2.5μmの波長範囲の近赤外線を照射して、標準試料毛髪の近赤外線相対拡散反射スペクトルデータ（以下、単に相対拡散反射スペクトルデータという。）を得る。相対拡散反射スペクトルデータの一例を図1に示す。図1において、横軸は波長を示し、単位はナノメートル（nm）である。一方、縦軸は相対拡散反射率Rの逆数の自然対数を示す。図1中、1450nmおよび1930nm付近に水のバンドが観察される。

【0026】本実施の形態例では、検量線作成に供するために、上記の相対拡散反射スペクトルデータを前処理する。

【0027】前処理として、相対拡散反射スペクトルデータ（相対拡散反射スペクトル）を例えば二次微分まで行って二次微分スペクトル（二次微分スペクトルデータ）を得る。このとき、測定した相対拡散反射スペクトルを予め平均化処理（Mean Centering）した後、二次微分して二次微分スペクトルを求める。ここで、平均化処理とは、各波長における全スペクトルの平均値からなるスペクトルを求めるということをいう。二次微分スペクトルの一例を図2に示す。この二次微分スペクトルは、図1の近赤外線反射スペクトルを二次微分して得たものである。二次微分により、ベースラインをいずれのスペクトルに対しても0（零）にすることができる。

【0028】ここでは、上記の二次微分スペクトルを用い、さらに、前処理としてMSCを行う。これにより、二次微分スペクトルから増幅（乗法性）とオフセット（加法性）が取り除かれ、例えば、測定装置の光路長の問題、オフセットのシフト、干渉などの多くの問題が解決される。MSC後のスペクトルの一例を図3に示す。このMSC後のスペクトルは、図2の二次微分スペクトルを補正して得たものである。

【0029】近赤外線拡散反射スペクトルデータ（近赤外線相対拡散反射スペクトル）に上記の各前処理を施すことで、例えば毛髪の整列状態が異なること等による近赤外線の透過反射、拡散反射状態の相違等のヒト間差（個体差）の影響や、毛髪のダメージの差等の外的変動要因の影響が軽減される。

【0030】上記2段階の前処理を行った近赤外線拡散反射スペクトルに基づくデータ（補正された相対拡散反射スペクトルデータ）と前記の重量法で測定した水分量データとを用いて毛髪の水分量の検量線を作成する。

【0031】検量線を作成する際の統計処理手法として、一般に、線形重回帰解析（MLR, Multiple Linear Regression）、主成分回帰解析（PCR, Principal Component Regression）等の方法があるが、本実施の形態例では、偏最小自乗回帰解析法（PLS）を用いる。偏最小自乗回帰解析法は、最も精度よく未知の試料の物理的性質または化学的性質を推定できることが知られている。

【0032】以下、偏最小自乗回帰解析法の手順を説明する。

【0033】まず、物理的または化学的性質推定の算出式について説明する。1100~2500nmの波長域の近赤外光の照射によって得られる近赤外データから、検量線（水分量が未知の試料毛髪の水分量を推定する推定方程式）の係数を決定する方法（校正）は、一般にデータ圧縮および校正回帰の段階から成る。なお、以下の処理はコンピュータを用いて行われる。

【0034】試料毛髪のスペクトルデータ、および試料の物理的、化学的性質を次のように表す。

$$X = Ix + TP + E \quad \dots (1)$$

$$C = Ic + TQ + f \quad \dots (2)$$

上式中、

$X = \{x_{ik}\}$: 波長kにおけるサンプルiのスペクトルの値のマトリックス

I : 単位マトリックス x : X の平均値でk次元の行ベクトル

$T = \{t_{ik}\}$: 回帰因子行列（評点行列）

$P = \{p_{ik}\}$: 近赤外荷重行列 $E = \{e_{ik}\}$: 誤差

$C = \{c_{ik}\}$: 物理的または化学的性質

c : C の平均値でk次元の行ベクトル $Q = \{q_i\}$

k : 化学荷重行列

$f = \{f_i\}$: 誤差を表す列ベクトル

データ圧縮により近赤外荷重行列Pと回帰因子行列Tが定められ、校正回帰によって回帰因子行列Tを用いて化学荷重Qが得られCが求められる。

【0036】次に偏最小自乗回帰解析法の基礎アルゴリズムについて説明する。1. 校正複数の試料の近赤外スペクトルデータ行列Xと物理的または化学的性質のベクトルcをまず対称化する。

$$U = X - Ix \quad \dots (3)$$

$$v = c - Ic \quad \dots (4)$$

以下に示す各因子a = 1, 2, ..., Aに対して以下の手順(a), (b), (c), (d)を行う。(a) 化学残差vを用い、近赤外荷重ベクトルpaを下記式(5)から最小自乗法（LS, Least Squares）により推定する。

$$U = vPa + E \quad \dots (5)$$

解は長さ1に正規化して下記式(6)で表される。

$$Epa = k v^T U \quad \dots (6)$$

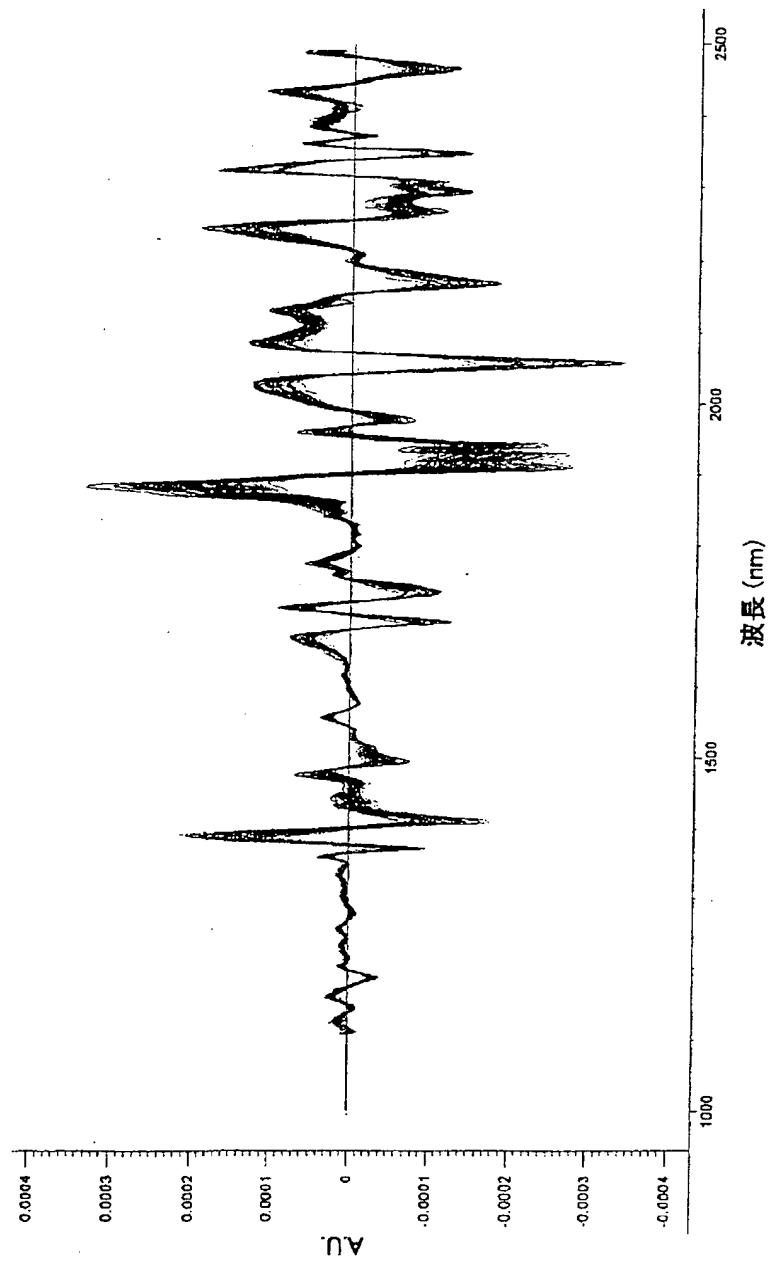
上式中、Epaはpaの推定値を表し、kはEpaの長

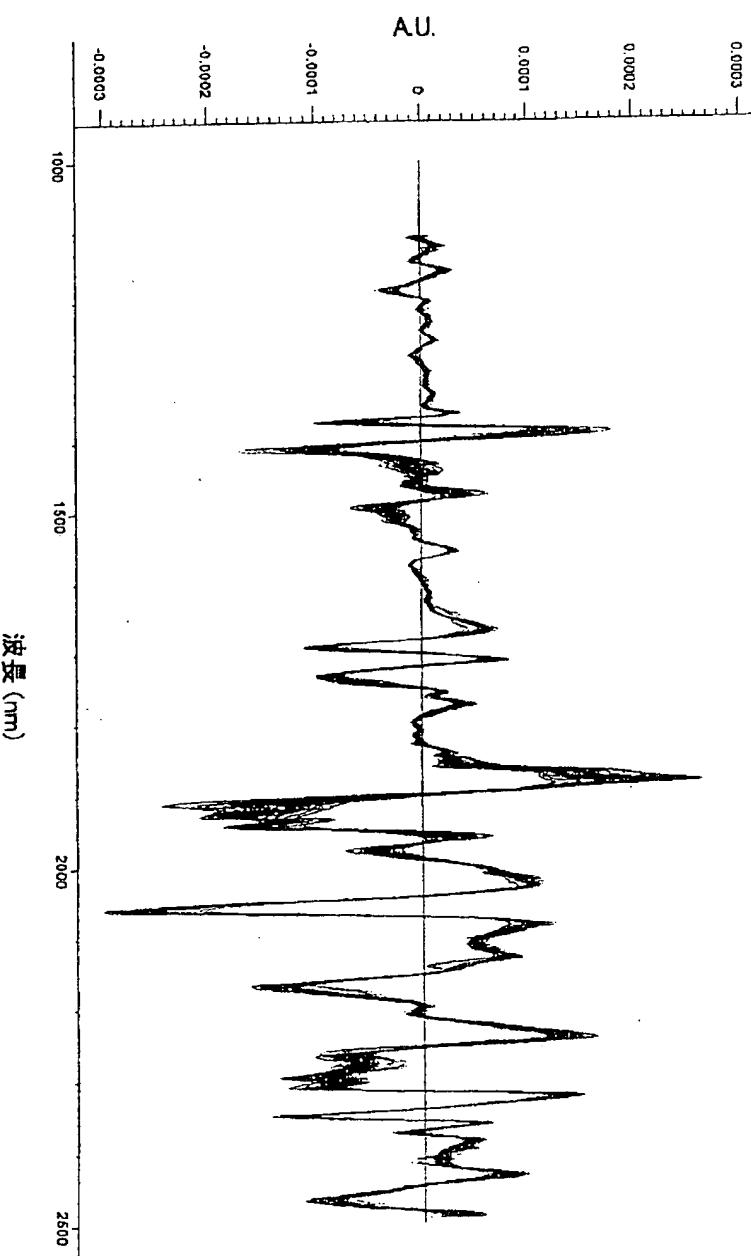
フロントページの続き

(72)発明者 野田 章 F ターム(参考) 2G045 CB16 DB22 GC11 JA01
神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株 2G059 AA01 AA05 BB12 BB14 CC09
式会社資生堂リサーチセンター(新横浜) EE01 EE02 EE12 FF08 GG10
内 HH01 HH06 JJ17 KK01 LL04
(72)発明者 尾崎 幸洋 MM01 MM03 MM10 MM12 NN01
兵庫県三田市学園2丁目1番地

1(8) 003-344279 (P 2003-9179

【図2】





【图3】